

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126834

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl. C23C 14/06
C23C 14/46
C23C 16/44
C30B 1/04
C30B 29/30

(21)Application number : 05-270660

(71)Applicant :

JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22)Date of filing : 28.10.1993

(72)Inventor :

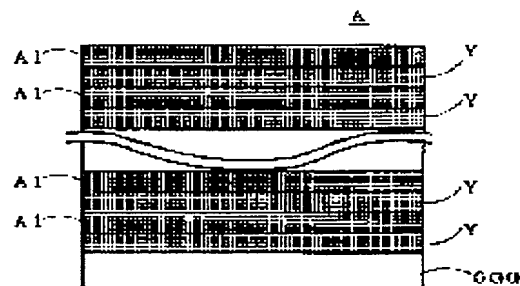
KOIZUMI HITOSHI
SAIKUDOU RYUJI
KOBAYASHI NAOYUKI
SANO KAZUYA
YAMAGUCHI TAKESHI

(54) PRODUCTION OF CRYSTALLINE THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing a crystalline thin film capable of controlling the ratio between starting materials with high precision.

CONSTITUTION: An amorphous multilayer film A is formed on a substrate by alternately laminating 50 amorphous yttrium layers each having 5.454nm thickness and 50 amorphous aluminum layers each having 4.546nm thickness. The entire film A is then crystallized by heat treatment at 1,000° C for 5hr in an oxygen atmosphere to produce a thin YAG film. By this method, the objective crystalline thin film with little unevenness is obtd. without requiring large amount of energy because the amorphous multilayer film is crystallized.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126834

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06	P	9271-4K		
14/46	Z	8414-4K		
16/44	A			
C 3 0 B 1/04				
29/30	A	8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-270660

(22) 出願日 平成5年(1993)10月28日

(71) 出願人 000004215

株式会社日本製鋼所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 発明者 小泉 等

千葉県四街道市鷹の台一丁目3番 株式会
社日本製鋼所内

(72) 発明者 細工藤 龍司

千葉県四街道市鷹の台一丁目3番 株式会
社日本製鋼所内

(72) 発明者 小林 直之

千葉県四街道市鷹の台一丁目3番 株式会
社日本製鋼所内

(74) 代理人 弁理士 有近 紳志郎

最終頁に続く

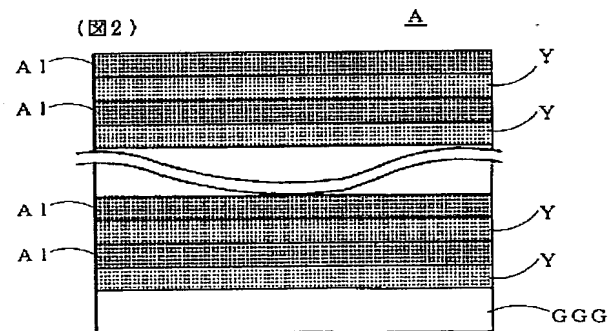
(54) 【発明の名称】 結晶性薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 各原料物資の割合を高精度に制御することが可能な結晶性薄膜の製造方法を提供する。

【構成】 基体上に、層厚5.454nmのイットリウムYの非晶質膜と、層厚4.546nmのアルミニウムAlの非晶質膜とを交互に50層ずつ堆積し、非晶質多層膜Aを形成する。次に、酸素雰囲気中で、1000℃で、5時間熱処理して全体を結晶化させ、YAG薄膜を製造する。

【効果】 バラツキの小さな結晶性薄膜を得ることが出来る。非晶質多層膜を結晶化させるので、大きなエネルギーを必要とせずに、結晶性薄膜を得ることが出来る。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単体または化合物の原料物質が結晶化する温度より低い温度にした基体上に、2 種以上の前記各原料物質を、それぞれ所定の層厚に制御しながら、交互に多層に積層して、非晶質多層膜を形成し、次にその非晶質多層膜が結晶化する温度の熱処理により全体を結晶化させ、前記各原料物質の組成と層厚とに応じた組成の結晶性薄膜を製造することを特徴とする結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の結晶性薄膜の製造方法において、非晶質多層膜に含まれないか又は含まれる量では不足する原料物質の気体雰囲気中で熱処理を行い、当該原料物質を加えることを特徴とする結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 3】 Li 化合物と Nb 化合物が結晶化する温度より低い温度にした基体上に、 Li 化合物と Nb 化合物を、それぞれ所定の層厚に制御しながら、多層に積層して、非晶質多層膜を形成し、次にその非晶質多層膜が結晶化する温度で且つ酸素雰囲気中で熱処理して、全体を結晶化させ、ニオブ酸リチウム $LiNbO_3$ の単結晶薄膜を製造することを特徴とする結晶性薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、結晶性薄膜の製造方法に関し、さらに詳しくは、光、電子、磁気応用分野で使用される強誘電体、超伝導体、半導体、合金などの結晶性薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の結晶性薄膜の製造方法としては、特開平 4-107257 号公報に開示された「多元系複合化合物膜の形成方法及び装置」が知られている。この従来の多元系複合化合物膜の形成方法は、目的の多元系複合化合物膜が結晶化する温度とされた基板に、前記多元系複合化合物膜の原料となる 2 種以上の原料物質を同時にスパッタし、且つ、反応性ガスを含んだイオンビームを同時に照射し、結晶性の多元系複合化合物膜を形成するものである。

【0003】一方、結晶性薄膜（厚さ $100\mu m$ 以下）の製造方法ではなく、板材（板厚 $0.25mm \sim 1mm$ ）の製造方法であるが、特開平 4-160126 号公報に、「 $TiAl$ 金属間化合物板材とその製造方法」が開示されている。この従来の $TiAl$ 金属間化合物板材の製造方法は、 Ti 薄板および Al 薄板を交互に積層して積層材を形成し、次にその積層材を熱処理して、熱拡散させ、 $TiAl$ 金属間化合物を製造するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の多元系複合化合物膜の形成方法では、各原料物質の割合を高精度に制御することが困難であるため、得られた多元系複合化

合物膜の組成のバラツキが大きい問題点がある。そこで、この発明の目的は、各原料物質の割合を高精度に制御することが可能であり、バラツキの小さな結晶性薄膜を得ることが出来る結晶性薄膜の製造方法を提供することにある。

【0005】なお、従来の $TiAl$ 金属間化合物板材の製造方法は、特殊な場合を除いて結晶体である Ti および Al を熱処理により熱拡散させて $TiAl$ 金属間化合物を得るものであり、非晶質多層膜を熱処理により結晶化して結晶性薄膜を得るこの発明の技術思想とは異なっている。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明の結晶性薄膜の製造方法は、単体または化合物の原料物質が結晶化する温度より低い温度にした基体（8）上に、2 種以上の前記各原料物質を、それぞれ所定の層厚に制御しながら、多層に積層して、非晶質多層膜（A）を形成し、次にその非晶質多層膜（A）が結晶化する温度の熱処理により全体を結晶化させ、前記各原料物質の組成と層厚とに応じた組成の結晶性薄膜（S）を製造することを構成上の特徴とするものである。

【0007】上記非晶質多層膜を形成する方法としては、PVD、CVD、めっき、真空蒸着などを用いることが出来る。酸素などの気体を原料成分として含む場合は、当該気体雰囲気中で非晶質多層膜を成膜してもよいが、当該気体雰囲気中で熱処理することにより当該原料物質を加えてもよい。

【0008】製造する結晶性薄膜は、単結晶でも、多結晶薄膜でもよい。具体例としては、固体レーザー発振材料として用いられる YAG（ $Y_3Al_5O_{12}$ ）や、光導波路型の光学素子に用いられる $LiNbO_3$ や、光磁気記録に用いられる YIG（ $Y_3Fe_5O_{12}$ ）や、高温超伝導体として用いられる YBCO 系化合物などの金属元素複合酸化物の結晶性薄膜が挙げられる。また、光学部品などに用いられる GaAs、GaAlAs などの化合物半導体の結晶性薄膜が挙げられる。さらに、磁性膜に用いられる Co-Ni 系、Co-Cr 系などの合金の結晶性薄膜が挙げられる。

【0009】多層に積層する各層の厚さは $500nm$ 以下、結晶性薄膜の全体の厚さは $100\mu m$ 以下とするのが、熱処理の観点からは好ましい。

【0010】

【作用】この発明の結晶性薄膜の製造方法では、単体または化合物の 2 種以上の原料物質が結晶化する温度より低い温度で、所定の層厚に制御しながら、前記各原料物質を交互に基体上に多層に積層する。そして、得られた非晶質多層膜に熱処理を施して全体を結晶化させ、結晶性薄膜を製造する。結晶性薄膜の組成は各原料物質の組成と層厚とに応じて決まるが、各原料物質の組成はそれぞれ高精度に制御可能であり、また、層厚も高精度に制

御可能である。従って、結晶性薄膜の組成も高精度に制御可能であり、バラツキの小さな結晶性薄膜を得ることが出来る。

【0011】なお、前述の従来のTiAl金属間化合物板材の製造方法では、交互に積層されたTiおよびAlを熱拡散させてTiAl金属間化合物を得ているが、特殊な場合を除いてTiおよびAlは結晶体であるため、その結晶間で原子を熱拡散させるには、大きなエネルギーを要する。しかし、この発明の結晶性薄膜の製造方法では、非晶質多層膜を結晶化させるので、大きなエネルギーを必要としない違いがある。

【0012】

【実施例】以下、図に示す実施例によりこの発明をさらに詳細に説明する。なお、これによりこの発明が限定されるものではない。

【0013】—実施例1—

実施例1は、YAG薄膜を製造する実施例である。図1に示す多元イオンビームスパッタリング装置100において、1は、イットリウムターゲットである。2は、アルミニウムターゲットである。3は、前記イットリウムターゲット1をスパッタするアルゴンイオンビームを発生するためのイオンガンである。4は、前記アルミニウムターゲット2をスパッタするアルゴンイオンビームを発生するためのイオンガンである。5は、アルゴンイオンビームを遮断するために前記イオンガン3の前に設置したシャッタである。6は、アルゴンイオンビームを遮断するために前記イオンガン4の前に設置したシャッタである。7は、基体8を保持し、軸回転させる基体ホルダである。8は、GGG(Gd₃Ga₅O₁₂)の基体である。9は、スパッタ粒子の堆積量を連続的に測定する膜厚計である。10は、基体8の周辺に反応性ガスを導入するための反応性ガス導入管である。以上の構成要素は、真空チャンバ(図示省略)に収容されている。

【0014】まず、真空チャンバを真空排気装置(図示省略)により 5×10^{-6} torr程度に減圧する。次に、基体8を、イットリウムおよびアルミニウムが結晶化する温度よりも低い温度(例えば、室温)に保つと共に、基体ホルダ7により回転させる。次に、シャッタ5、6を閉じたままでイオンガン3、4にアルゴンガスを導入し、イオンガン3、4をそれぞれの電源(図示省略)により個別に作動させる。アルゴンイオンビームの状態が安定したなら、最初にシャッタ5のみを開き、イットリウムターゲット1からイットリウムをスパッタし、基体8上にイットリウムの非晶質膜を堆積させる。膜厚計9で堆積量を測定し、イットリウムの非晶質膜の層厚が5.454 nmになったら、シャッタ5を閉じる。次に、シャッタ6を開き、アルミニウムターゲット2からアルミニウムをスパッタし、前記イットリウムの非晶質膜上にアルミニウムの非晶質膜を堆積させる。膜厚計9で堆積量を測定し、アルミニウムの非晶質膜の層

厚が4.546 nmになったら、シャッタ6を閉じる。以下、シャッタ5を開いて層厚5.454 nmのイットリウムの非晶質膜を堆積させることとシャッタ6を開いて層厚4.546 nmのアルミニウムの非晶質膜を堆積させることとを交互に繰り返す、図2に示すとき非晶質多層膜Aを形成する。それぞれを50層ずつとすれば、非晶質多層膜Aの厚さは、1 μ mとなる。上記一連の動作は、図示していないコンピュータにより自動的に運転される。

【0015】なお、イットリウムとアルミニウムとの膜厚は、目的のYAG薄膜の厚さ(1 μ m)を非晶質多層膜Aの全体層数(100)で割り、その商(10 nm)をイットリウムとアルミニウムの必要原子数から求めた膜厚比(5454:4546)で分割して計算したものである。

【0016】次に、図3に示すように、雰囲気制御型の加熱炉200に前記非晶質多層膜Aを入れ、酸素雰囲気中で、1000℃で、5時間加熱する。図4に、製造されたYAG薄膜Sを示す。このYAG薄膜Sが単結晶であることは、X線回折により確認された。

【0017】—実施例2—

実施例2は、ニオブ酸リチウムLiNbO₃薄膜の実施例である。図1に示す多元イオンビームスパッタリング装置100において、1に炭酸リチウム(Li₂CO₃)ターゲットを用い、2に五酸化ニオブ(Nb₂O₅)ターゲットを用い、8にLiTaO₃の単結晶基体を用いた。そして、室温で、層厚3.7 nmの炭酸リチウムの非晶質膜と、層厚6.3 nmの五酸化ニオブの非晶質膜とを、交互に、それぞれ50層ずつ堆積し、図5に示すとき非晶質多層膜A'を形成する。この非晶質多層膜A'の厚さは、1 μ mとなる。

【0018】なお、炭酸リチウムと五酸化ニオブとの膜厚は、目的のニオブ酸リチウムLiNbO₃薄膜の厚さ(1 μ m)を非晶質多層膜A'の全体層数(100)で割り、その商(10 nm)を炭酸リチウムと五酸化ニオブの必要原子数から求めた膜厚比(37:63)で分割して計算したものである。

【0019】次に、図3に示す加熱炉200に前記非晶質多層膜A'を入れ、酸素雰囲気中で、600℃で、3時間加熱する。製造されたニオブ酸リチウムLiNbO₃薄膜が単結晶であることは、X線回折により確認された。

【0020】

【発明の効果】この発明の結晶性薄膜の製造方法によれば、結晶性薄膜の組成を高精度に制御可能であり、バラツキの小さな結晶性薄膜を得ることが出来る。また、非晶質多層膜を結晶化させるので、大きなエネルギーを必要とせずに、結晶性薄膜を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】多元イオンビームスパッタリング装置の概念図

である。

【図 2】この発明の実施例 1 にかかる非晶質多層膜を示す模式的断面図である。

【図 3】雰囲気制御型の加熱炉の模式的断面図である。

【図 4】この発明の実施例 1 により製造された YAG 薄膜の模式的断面図である。

【図 5】この発明の実施例 2 にかかる非晶質多層膜を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

A, A' 非晶質多層膜

S YAG 薄膜

100 多元イオンビームスパッタリング装置

200

加熱炉

1

イットリウムターゲット又は炭酸リチウ

ムターゲット

2

アルミニウムターゲット又は五酸化ニオ

ブターゲット

3, 4

イオンガン

5, 6

シャッタ

7

基体ホルダ

8

基体

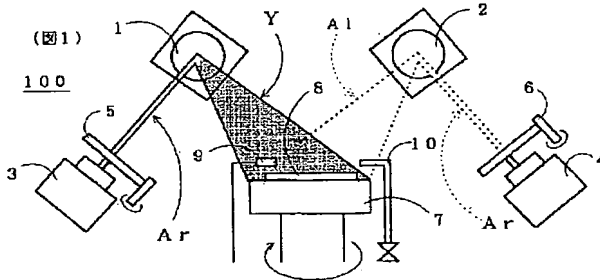
9

膜厚計

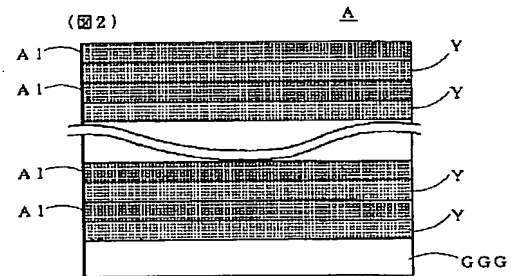
10

反応性ガス導入管

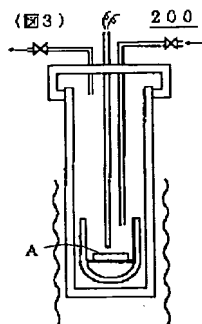
【図 1】



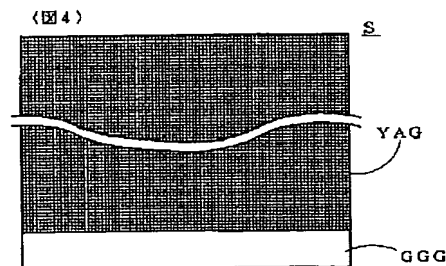
【図 2】



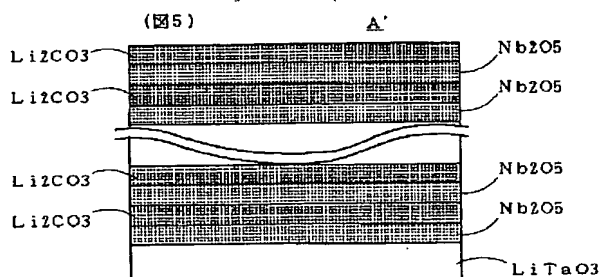
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 佐野 一也
千葉県四街道市鷹の台一丁目3番 株式会
社日本製鋼所内

(72)発明者 山口 毅
千葉県四街道市鷹の台一丁目3番 株式会
社日本製鋼所内